RUDOLF SCHONLAU

Elektrochemische Reduktion und Oxydation nitrierter Rhodanbenzole

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Elektrochemische Reduktion und Oxydation nitrierter Rhodanbenzole

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RUDOLF SCHONLAU

AUS ZELL I. W. (BADEN)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A.-G.

1914

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und H. Rupe.

Basel, den 3. Dezember 1913.

Prof. Dr. H. Rupe
Dekan.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit
gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0143

Einleitung.

Fr. Fichter und *Th. Beck* (B. 44. 3636, 1911) haben die elektrolytische Reduktion von Rhodanbenzol, o - Nitrorhodanbenzol, p-Nitrorhodanbenzol und 2,4-Dinitrorhodanbenzol an Bleikathoden und Kupferkathoden untersucht. Ich habe diese Arbeiten ergänzt und vervollständigt, indem ich das bisher unbekannte m-Nitrorhodanbenzol der elektrolytischen Reduktion unterwarf. In der Untersuchung von *Fichter* und *Beck* waren ferner einige Lücken geblieben, insofern die Theorie des Benzothiazolringschlusses bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Bleikathoden noch nicht durch Versuche gestützt war, und insofern die Charakterisierung der verschiedenen Reduktionsprodukte aus dem 2,4-Dinitrorhodanbenzol nicht vollkommen durchgeführt war. Es gelang mir die erste Lücke vollkommen auszufüllen, während allerdings die fehlenden Derivate aus 2,4-Dinitrorhodanbenzol auch ohne Erfolg gesucht wurden. An die Reduktionsversuche schliessen sich dann Oxydationsversuche mit verschiedenen fetten Rhodaniden an; es zeigt sich dabei die bisher unbekannte Tatsache, dass die als Oxydationsprodukt entstehenden fetten Sulfosäuren keineswegs indifferent sind gegen den anodich entwickelten Sauerstoff, während sie doch von chemischen Oxydationsmitteln kaum angegriffen werden. Aromatische Rhodanide können elektrolytisch überhaupt nicht glatt zu Sulfosäuren oxydiert werden, weil jedesmal der Benzolkern angegriffen wird.

Die geschilderten Oxydationsversuche führten endlich im letzten Kapitel zu einigen Messungen über das Leitvermögen von Mono-Di- und Trisulfosäuren resp. deren Natriumsalzen und ergaben dabei das unerwartete Resultat, dass sich diese Salze der sog. «Ostwald'schen Regel» nur unvollkommen, zum Teil gar nicht fügen. Unsere Kenntnisse über das Leitvermögen von Sulfosäuren sind noch sehr wenig entwickelt: Ausser den klassischen Ostwald'schen Arbeiten liegen aus neuerer Zeit nur Angaben von *Renzo Giulini* (Diss. Giessen 1912) und *Heinrich Bart* (Diss. Basel 1913) vor. Meine Messungen bringen einen neuen Hinweis, dass in diesem wenig erforschten Gebiete noch allerhand Neues zu erwarten ist.

I. Elektrolytische Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol.

Theoretischer Teil.

H. Müller (Zeitschr. für Farbenindustrie 5. 357—361 1906, Diss. Basel 1905) stellte nach der Billeter - Gattermann'schen Reaktion (*Billeter* B. 7, 1753 und *Gattermann* B. 23, 738) das para- und ortho-Nitrorhodanbenzol dar. Nach dieser Methode, die aber wesentlich modifiziert werden musste, um eine einigermassen brauchbare Ausbeute zu erhalten, konnte ich aus diazotiertem m-Nitroanilin und Kaliumrhodanid das m-Nitrorhodanbenzol darstellen. Es fand sich auch hier wieder die Regel bestätigt, dass bei den metasubstituierten aromatischen Körpern der Austausch einer Gruppe durch eine andere nicht leicht durchzuführen ist. Auch der elektrolytischen Reduktion gegenüber zeigte sich das m - Nitrorhodanbenzol viel widerstandsfähiger als seine beiden Isomeren, das ortho- und para-Nitrorhodanbenzol (Th. Beck B. 44, 3636 [1911]).

A. Elektrolytische Reduktion an Bleikathoden.

Durch die totale Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe und der Rhodangruppe zur Merkaptangruppe entsteht bei Anwendung eines grossen Stromüberschusses m-Aminophenylmerkaptan, unabhängig davon, ob in 7-fach normaler alkoholischer Salzsäure oder in alkoholischer Schwefelsäure gearbeitet wurde. Zur Isolierung der Salze ist es vorteilhaft, das primär gebildete m-Aminophenylmerkaptan durch Oxydation am Luftsauerstoff oder

durch chemische Oxydationsmittel in das entsprechende m-Aminophenyldisulfid überzuführen.

Das m-Aminothiophenol und das m-Aminodiphenyldisulfid sind abgesehen von den ältern Arbeiten von *Glutz* vor einigen Jahren von *H. Siebenbürger* (Diss. Basel, 1908) beschrieben worden. *Th. Zinke* und *Joh. Müller* veröffentlichen kürzlich eine Arbeit (B. 46, 775—786 [1913]), in der sie diese beiden Körper ohne Kenntnis der Resultate von *Siebenbürger* nochmals neu beschrieben haben. Nach Analogie mit den Ergebnissen von *Th. Beck* hatte ich erwartet, dass unter Umständen an Bleikathoden durch direkte Reduktion der Nitrogruppe ohne Angriff der Rhodangruppe das Metarhodananilin entstehen würde, entsprechend dem Schema:

Mehrfach glaubte ich bei meinen Reduktionsversuchen an Bleikathoden mit nicht sehr grossen Stromüberschüssen m-Rhodananilinsalze gefasst zu haben, auf Grund von Chlor- und Schwefelbestimmungen in den erhaltenen Präparaten. Diese Hoffnung erwies sich indess bei genauerer Untersuchung jedesmal als trügerisch, indem die vermeintlichen m-Rhodananilinsalze beim Acetylieren genau dasselbe m-Diacetyl-Diamino-Diphenyl-Disulfid gaben, das aus echtem m-Aminophenyldisulfid erhalten wird. Auch war die aus dem Salz freigemachte Base nicht mit Wasserdampf flüchtig, was doch von einem m-Rhodananilin zu erwarten wäre.

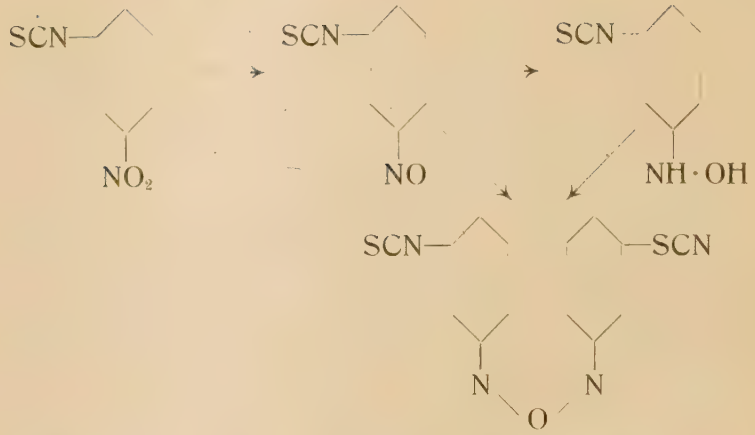
B. An Kupferkathoden.

Infolge der weniger energischen Reduktionswirkung des Kupfers muss man einen gewaltigen Stromüberschuss anwenden, um in 7-fach normaler salzsaurer oder schwe-

felsaurer alkoholischer Lösung eine Reduktionswirkung zu erzielen. Man erhält aber auch hier weder m-Rhodananilin, noch m-Rhodanaminophenol durch Umlagerung von primär entstehendem m-Rhodanphenylhydroxylamin, wie man es nach den Versuchen *Th. Becks* am ortho- und para-Nitrorhodanbenzol erwarten sollte. Hierin zeigt sich eben die grössere Widerstandsfähigkeit der metasubstituierten aromatischen Körper der elektrolytischen Reduktion gegenüber. Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff erzeugte an Kupferkathoden schliesslich dasselbe Produkt wie an Bleikathoden: es entsteht wieder das m-Aminophenyldisulfid.

Ausser dem Kathodenmaterial spielt auch die Säurekonzentration, mit der man arbeitet, bei der elektrolytischen Reduktionswirkung eine grosse Rolle. Schon an Bleikathoden fand ich, dass wenn man nur doppeltnormale alkoholische Schwefelsäure statt 7-fach normaler anwendet, amorphe braune Flocken sich abschieden, die sich aber nicht umkristallisieren liessen. Als ich nun den analogen Versuch in doppelt-normaler alkoholischer Salzsäure an Kupferkathoden ausführte, schied sich schon nach kurzer Zeit ein flockiger Körper ab, von orange-gelber Farbe, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Analyse bestätigte die Vermutung, dass ein Azoxykörper vorliege. Der Azoxykörper entsteht durch Vereinigung von Nitrosoderivat und Hydroxylaminderivat nach dem *Haber*'schen Schema, ohne dass die Rhodangruppe angegriffen wird.

Schon früher hatte ich versucht, fussend auf der Beobachtung, dass an Bleikathoden in verdünnter Schwefelsäure gelbe amorphe Körper entstehen, Azokörper bewusst darzustellen. Nach den Erfahrungen von *Elbs* und seinen Schülern hoffte ich durch Anwendung von Nickelkathoden in Natriumacetatlösung Azo-, Azoxy- oder Hydrazokörper zu gewinnen. Ich erhielt jedoch nur wenig eines roten amorphen Körpers, der sich nicht umkristalli-



sieren liess; vielleicht ist das in schwach schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden erhaltene Produkt damit identisch. Die Tatsache, dass hier der Azoxykörper in saurer Lösung entstehen kann, ist ein Beweis dafür, dass die Umlagerung des Hydroxylaminderivates in vorliegendem Fall nur langsam oder gar nicht verläuft.

Die grosse Schwerlöslichkeit des Azoxykörpers verhindert dessen weitere Reduktion fast vollständig. Will man durch Reduktion an Kupferkathoden das Endprodukt der Reaktion, das m - Aminophenylmerkaptan, resp. das entsprechende Disulfid, darstellen, so muss man in stärker saurer Lösung arbeiten, um die Kondensation der beiden Zwischenstufen Nitroso- und Hydroxylaminderivat völlig auszuschliessen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des m-Nitrorhodanbenzols.

13,8 g m - Nitranilin werden in 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst. Die noch heisse Lösung wird unter Rühren in 400 ccm Wasser gegossen, und das Ganze auf 5° C abgekühlt, wobei sich ein Teil

des m-Nitranilinsulfats in fester Form abscheidet. Hierauf diazotiert man mit 7,2 g Natriumnitrit — gelöst in 20 ccm Wasser — bei 5° C, indem man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht höher steigt; dabei geht das ausgeschiedene m-Nitranilinsulfat wieder in Lösung. Da die Diazotierung nur ausserordentlich schwer vor sich geht, rührt man mit der Turbine während 5 Stunden unter Beibehaltung der Temperatur von 5° C. Dann setzt man 40 g Kaliumrhodanid hinzu und fügt in kleinen Portionen Cuprorhodanid (frisch dargestellt aus 24 g $CuSO_4$. $5H_2O$, 45 g $FeSO_4$ $7H_2O$ und 11 g KCNS) zu der Lösung. Es findet schon in der Kälte eine heftige Stickstoffentwicklung statt. Sobald diese nachgelassen hat, erwärmt man das Gemisch zum Sieden. Der hierbei entstandene und zusammengeballte Niederschlag wird abgesaugt und mit Aether extrahiert um das Cuprorhodanid zu entfernen. Die aetherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und alsdann der Aether abdestilliert. Das erhaltene, dunkelgefärbte Oel wird im Vacuum destilliert, wobei ein gelbliches Oel bei 180° und 15 mm Druck übergeht, das alsbald in der Vorlage kristallinisch erstarrt. Zur weitern Reinigung kristallisiert man aus Alkohol um. Ausbeute 5 g. Bei der Destillation im Vacuum trat gelegentlich eine stürmische, fast explosive Zersetzung des erhitzten Kolbeninhaltes ein, wodurch verschiedene nicht unbedeutende Mengen des m-Nitrorhodanbenzols verloren gingen. Deshalb wurde später so verfahren, dass man den dunkelgefärbten öligen Aetherextrakt der Destillation mit Wasserdampf unterwarf. Das m-Nitrorhodanbenzol geht mit Wasserdämpfen über und wird mit Kochsalz aus dem Destillat ausgesalzen. Ausbeute 3—4 g. Bei der Wasserdampfdestillation wird allerdings ein Teil, manchmal die Hälfte des Nitrorhodanbenzols zersetzt; doch erhält man das m-Nitrorhodanbenzol auf diese Weise direkt rein, in weissen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 56° C. Es schmilzt auffallenderweise erheblich niedriger wie seine

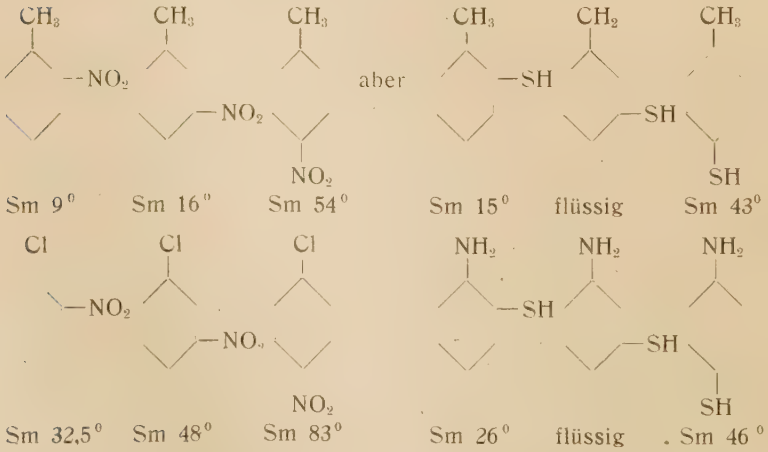
Isomeren, von denen das o-Nitrorhodanbenzol bei 132,5° C und das p-Nitrorhodanbenzol bei 133° C schmilzt, während im Aussehen der Kristalle und in der Farbe Übereinstimmung herrscht.*) Das m-Nitrorhodanbenzol und seine beiden Isomeren sind mit Wasserdämpfen flüchtig, können jedoch bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliert werden. Das m-Nitrorhodanbenzol ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, woraus auch weniger reine Präparate in weissen, rundlichen Kristallen herauskommen; unlöslich dagegen in Wasser, Säuren und Alkalien.

Analyse.

1. 0,2103 g Substanz gaben bei 17° C und 739 mm 25,5 ccm Stickstoff.
2. 0,1917 g Substanz gaben 0,25803 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7\ H_4\ O_2\ N_2\ S$	1.	2.
1. N = 15,59 %	15,76%	
2. S = 17,80 %		17,97%

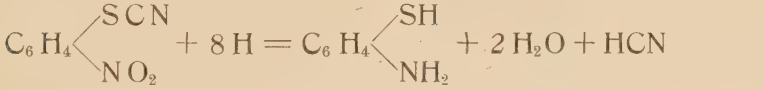
*) Bezüglich der Schmelzpunkte vergleiche:



d. h. bei S-haltigen Derivaten hat der m-Körper den niedrigsten Schmelzpunkt.

2. Elektrolytische Reduktion des m - Nitrorhodanbenzols an Bleikathoden in salzsaurer Lösung mit dem Doppelten der zur Totalreduktion berechneten Strommenge.

Die Apparatur für die Elektrolyse war folgendermassen aufgebaut: eine poröse Tonzelle dient als Kathodenraum; in denselben wird eine Lösung von 4,5 g = $^1/_{40}$ Mol. m-Nitrorhodanbenzol in 50 ccm 7-fach normaler alkoholischer Salzsäure — hergestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in Alkohol — warm eingefüllt. Als Kathode dient ein Bleirührer von kolbenförmiger Gestalt, vermittels dessen die Kathodenflüssigkeit energisch gerührt wird. Ein durchlochtes Bleiblech wird als Anode benützt, das in doppeltnormale Schwefelsäure eintaucht. Die Reduktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen.



$$8\,H = 8 \text{ Farad}$$

$$1 \text{ Farad} = 96540 \text{ Ampère-Sekunden}$$

$$= 1609 \text{ Ampère-Minuten}$$

$C_7 H_4 O_2 N_2 S = 180$

$180 : 8\,H = 22{,}5$

$22{,}5$ — 1609 Ampère-Minuten

4,5 — 320 „ „

= 5,33 Ampère-Stunden

Es wurden für 4,5 g m-Nitrorhodanbenzol 10,5—11 Ampèrestunden durchgeleitet, und zwar wurde unter stetigem Rühren mit 2 Ampère Stromstärke bei einer Kathodenoberfläche von 45 qcm oder also einer Stromdichte von 0,044 A/qcm elektrolysiert. Während der Elektrolyse tritt nach einiger Zeit Merkaptangeruch auf und mit Bleiacetat erhält man Thiophenolreaktion. Ist die berechnete Strommenge durchgeleitet, dann wird unterbrochen, von Verunreinigungen abfiltriert und dann im Vacuum eingeengt und zur Kristallisation an einem kühlen Ort stehen

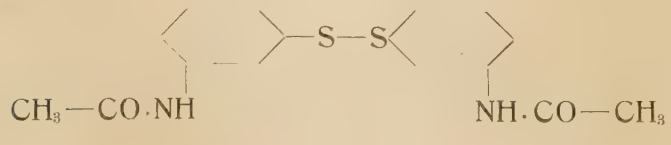
gelassen. Es scheidet sich im Verlauf einiger Tage ein Salz in kleinen Kristallen ab, das aus HCl-haltigem Alkohol umkristallisiert wurde. Die Analyse liess auf ein m-Rhodananilinchlorhydrat schliessen.

Analyse.

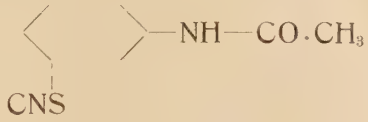
1. 0,1820 g Substanz gaben 0,2042 g $BaSO_4$
2. 0,1528 g » » 0,1170 g AgCl

Berechnet für:	Gefunden:		Berechnet für:
$(C_7H_6N_2S)$ HCl	1	2	$C_{12}H_{12}N_2S_2 \cdot 2HCl$
1. S = 17,16 %	16,89 %		S = 19,97 %
2. Cl = 19,03 %		18,93 %	Cl = 22,08 %

Zur näheren Charakterisierung wurde aus dem erhaltenen vermeintlichen m-Rhodananilinchlorhydrat das Acetylderivat dargestelt, indem 2 g des Salzes mit 6 g entwässertem Natriumacetat in einer Reibschale innig gemischt und dann mit 10 ccm Essigsäureanhydrid verrieben wurden. Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen beschleunigt, und das Produkt nach dem Erkalten durch Eiswasser abgeschieden. Das Acetylderivat bildete nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weisse verfilzte Nadeln und schmolz bei 206° C. Der hohe Schmelzpunkt fiel mir sofort auf; denn das p-Rhodanacetanilid von *Th. Beck* schmilzt bei 181° C und es ist nach obiger Angabe über den Schmelzpunkt des m-Nitrorhodanbenzols im Vergleich mit seinen Isomeren o-Nitrorhodanbenzol und p-Nitrorhodanbenzol äusserst unwahrscheinlich, dass das m-Rhodanacetanilid höher schmilzt als das Isomere mit p-Stellung. In der Tat ergab eine Stickstoffbestimmung mit dem nicht weiter umkristallisierten Acetylderivat einen Gehalt, der sich nur mit der Formel des m-Diacetyldiamino-diphenyl-disulfids,



nicht aber mit derjenigen des m-Rhodanacetanilids



vereinigen lässt:

Analyse:

0,2155 g Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff bei 20° C und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$	8,43 % N
Berechnet für $C_9H_8ON_2S$	14,61 % N
Gefunden	8,81 % N

Es ist also nicht daran zu zweifeln, dass in dem noch nicht völlig gereinigten Acetylderivat vom Schmelzpunkt 206° das m - Diacetyl-diamino-diphenyl-disulfid vorliegt, das nach *H. Siebenbürger* (Diss. Basel 1908, S. 19) bei 213° und nach *Th. Zincke* und *Joh. Müller,* B. 46, S. 784 (1913) bei 210° schmilzt .

Demnach musste das analysierte Salz einfach das Chlorhydrat des m - Aminophenyldisulfids gewesen sein. Die mangelnde Übereinstimmung der Analysenzahlen mit den für dieses Salz berechneten Werten kommt vielleicht von einem Kristallwassergehalt; die Schwierigkeit, derartige leichtlösliche Salze umkristallisieren und zu trocknen, lässt auch der Vermutung Raum, dass das analysierte Salz noch feucht gewesen sei. Die oben angegebenen Analysenzahlen 16,89 % S und 18,93 % Cl würden einer Formel $C_{12}H_{12}N_2S_2$. 2HCl. $3H_2O$ mit 17,09% S. und 18,90% Cl gut entsprechen.

Der während der Elektrolyse auftretende Mercaptangeruch samt der Bleireaktion deuten ebenfalls auf den eben angenommenen Reduktionsverlauf. Auch nach *Beck* war ein Angriff der Rhodangruppe an den Bleikathoden zu erwarten.

3. Elektrolytische Reduktion des m-Nitrorhodanbenzols an Bleikathoden in salzsaurer alkoholischer Lösung und grossem Stromüberschuss zum Chlorhydrat des m-Aminophenylmerkaptans.

Der Elektrolysierapparat ist derselbe wie in Nr. 2. 5,6 g m-Nitrorhodanbenzol werden in 125 ccm 7-fach normaler alkoholischer Salzsäure gelöst und in dem angegebenen Elektrolysierapparat bei einer Kathodenoberfläche von 45 qcm und einer Stromdichte von 0,066 A/qcm elektrolysiert bis das 4,3-fache der berechneten Strommenge durchgeleitet ist. Dann unterbricht man, filtriert und dampft auf dem Wasserbad im Vacuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird dann mit 30 ccm Wasser aufgenommen und mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure und einer Auflösung von 11 g Eisenchlorid in 50 ccm Wasser versetzt zur Oxydation des salzsauren m-Aminophenylmerkaptans zum Diaminodiphenyldisulfid. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung des salzsauren Diaminodiphenyldisulfids. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man das Salz in schwach gelb gefärbten Blättchen. Das Metadiaminodiphenyldisulfidchlorhydrat wurde nach der in Nr. 2 angegebenen Methode in das Diacetyldiaminodiphenyldisulfid übergeführt und dieses vom Schmelzpunkt 213° C erhalten, genau entsprechend der Angabe von *H. Siebenbürger* (Diss. Basel 1908).

Analyse.

0,1887 g Substanz gaben 0,2684 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$	
S = 19,30 %	19,53 %

4. Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung zum Sulfat des Diaminodiphenyldisulfids.

Der Elektrolysierapparat ist derselbe wie beim Versuch in salzsaurer Lösung. 5,6 g = $^1/_{32}$ Mol. werden in

120 ccm 8-fach normaler alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme gelöst und heiss in den Elektrolysierapparat eingegossen. Es wurde bei einer Kathodenoberfläche von 45 qcm mit einer Stromstärke von 3 Ampère und also mit einer Stromdichte von 0,066 A/qcm elektrolysiert und der 4-fache Stromüberschuss durchgeleitet. Nach beendeter Elektrolyse ist der anfänglich hellgelbe Elektrolyt völlig farblos geworden. Dann wird der Elektrolyt filtriert und im Vacuum eingeengt. Man lässt die Lösung einige Tage stehen, währenddem das Sulfat in weissen rundlichen Häufchen aus sehr feinen Kriställchen auskristallisiert. Es wird im Goochtiegel abgesaugt und auf dem Tonteller von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Doch gelingt es nicht, das Salz völlig trocken zu erhalten, weil ihm die stark schwefelsaure, sehr hygroskopische Mutterlauge hartnäckig anhaftet. Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Analysen.

1. 0,2400 g Substanz gaben direkt 0,2474 g $BaSO_4$ (Sulfatbestimmung).
   0,2127 g Substanz gaben im Rohr 0,4157 g $BaSO_4$ (Gesamtschwefelbestimmung).

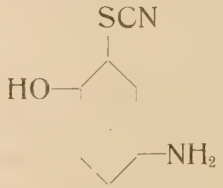
2. 0,2311 g Substanz gaben direkt 0,2642 g $BaSO_4$ (Sulfatbestimmung).
   0,1868 g Substanz gaben im Rohr 0,3815 g $BaSO_4$ (Gesamtschwefelbestimmung).

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{12}H_{12}N_2S_2) \cdot 2 \cdot H_2SO_4$	1.	2.
S = 28,85 % (Gesamt-S)	26,82 %	28,04 %
H_2SO_4 = 44,13 %	43,30 %	48,02 %

Das Salz ist als Bisulfat des Diaminodiphenyldisulfids zu betrachten; das neutrale Sulfat $(C_{12}H_{12}N_2S_2)$ H_2SO_4 würde nur 28,32 % H_2SO_4 und 27,77 % Gesamtschwefel enthalten.

5. Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in salzsaurer Lösung zum Chlorhydrat des Diamino-diphenyldisulfids.

5,6 g m-Nitrorhodanbenzol werden in der Wärme in 240 ccm 8-fach normaler wässerig - alkoholischer Salzsäure gelöst. An Stelle des Bleirührers wird jetzt ein Kupferrührer von 45 qcm Oberfläche verwandt. Es wird mit einer Stromstärke von 3 Ampère elektrolysiert und solange Strom durchgeleitet bis die Lösung völlig farblos geworden ist. Dann wird die Elektrolyse unterbrochen, von Verunreinigungen abfiltriert, und der Elektrolyt im Vacuum eingeengt. Es kristallisierte ein Salz aus, das aus starker Salzsäure umkristallisiert werden konnte, und das bei der Analyse zu der Vermutung führte, es handle sich um das Chlorhydrat des 1-Rhodan-3-Amino-6-Phenols,



Analyse:

1. 0,1882 g Substanz gaben 0,1338 g AgCl.
2. 0,1677 g » » 0,1936 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:		Berechnet für:
$(C_7H_6ON_2S)$ HCl	1	2	$C_{12}H_{12}N_2S_2$. 2 HCl.
Cl. = 17,50	17,18 %		22,08 %
S. = 15,83		15,77 %	19,97 %

und doch entpuppte sich auch dieses Salz beim Acetylieren wieder nur als das Chlorhydrat des m-Diaminodiphenyldisulfids, insofern wieder das bekannte m-Diacetyldiaminodiphenyldisulfid vom Schmelzpunkt 213° C erhalten wurde. Auch ein einfacher Reagenzglasversuch mit dem Salz beweist diesen Verlauf: denn beim Zersetzen mit Natronlauge entsteht eine Fällung von halberstarrten Öltröpfchen (m-Diaminodiphenyldisulfidbase schmilzt bei

59—60° C und erstarrt langsam, *H. Siebenbürger* S. 18), die sich in mehr Natronlauge nicht auflösten, was ein 1-Rhodan-3-Amino-6-Phenol tun müsste, und die auch mit Wasserdampf nicht flüchtig waren.

Der Analysenbefund des Salzes ist, vorausgesetzt, dass es trocken war, wieder nur durch Annahme von Kristallwasser zu erklären und würde der Formel $(C_{12}H_{12}N_2S_2)$ 2 HCl. $5H_2O$ mit 15,6% Schwefel und 17,24% Chlor entsprechen. Direkte Wasserbestimmungen schlugen wegen Zersetzung des Salzes fehl. Es sei zur Erklärung der Unvollkommenheit der Salzanalysen noch bemerkt, dass die Ausbeuten bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitrorhodanbenzols nicht so gut sind wie beim o- und beim p-Nitrorhodanbenzol. Zudem ist die Beschaffung des Ausgangsmaterials mühsam und zeitraubend; doch habe ich weit über 100 g m-Nitrorhodanbenzol zu den Reduktionsversuchen verwendet. Aber die Abscheidung der kristallisierten Salze aus den Reduktionsversuchen verlangt viel Zeit und ist immer nur unvollkommen. Heute, auf Grund der gewonnenen Erkenntnis, dass es sich stets nur um m-Aminophenylmerkaptan bezw. m-Diaminodiphenyldisulfid handelt, würde ich die Salze stets nach der in 3. beschriebenen Methode abscheiden oder die Reduktionsflüssigkeit direkt auf die freie Disulfidbase verarbeiten.

6. Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in salzsaurer Lösung zum m-Rhodanazoxybenzol.

5,6 g m-Nitrorhodanbenzol werden in der Wärme in 240 ccm doppelt normaler alkoholischer Salzsäure gelöst. Als Kathode dient ein Kupferrührer von 45 qcm Oberfläche. Es wurde mit einer Stromstärke von 2 Ampère elektrolysiert und 410 Ampère-Minuten durchgeleitet. Während der Elektrolyse scheidet sich in gelben Flocken das Rhodanazoxybenzol aus. Selbst ein grosser Stromüberschuss vermag das einmal ausgeschiedene m-Rhodan-

azoxybenzol nicht mehr weiter zu reduzieren. Das m-Rhodanazoxybenzol wird aus Alkohol umkristallisiert und in gelben, kleinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 96° C erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt der Körper nach einigen Tagen eine rotviolette Färbung.

Analyse:

1. 0,1923 g Substanz gaben 0,2968 g $BaSO_4$.
2. 0,1840 g » » 0,2802 g $BaSO_4$.
3. 0,2081 g » » bei 736 mm Druck und 19° C 33,31 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_8ON_4S_2$	1	2	3
S = 20,54 %	21,26 %	20,91 %	
N = 17,95 %			17,72 %

Der hohe Stickstoffgehalt beweist, dass die Rhodangruppen unverändert geblieben sind. Ein Körper von der Formel

würde nur 10,77 % N, dafür aber 24,65 % S verlangen.

7. Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol an Nickelkathoden.

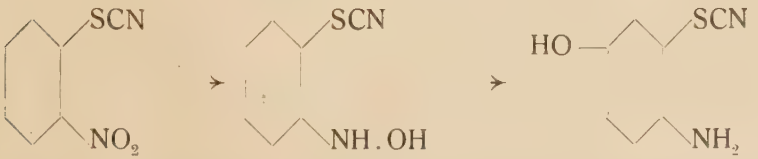
3,6 g m-Nitrorhodanbenzol werden in 200 ccm 75 % igen Alkohols gelöst und 10 gr kristallisiertes Natriumacetat dazugesetzt. Man giesst die Lösung heiss in den Kathodenraum. Dieser besteht aus einem schlanken Becherglas, in welches ein Nickeldrahtnetz von 50 qcm Oberfläche als Kathode eintaucht. Der Anodenraum ist eine poröse Tonzelle von 100 ccm Inhalt. Als Anodenflüssigkeit wird eine kaltgesättigte Sodalösung verwandt. Man elektrolysiert mit 1 Ampère und leitet 2,13 Ampère-Stunden durch. Der Elektrolyt fängt sich an zu trüben und wird nach einiger Zeit gelbrot. Ich erhielt nur wenig von einem rotgelben Körper, der sich jedoch nicht um-

kristallisieren liess. Offenbar liegt die Komplikation gegenüber den Versuchen in saurer Lösung darin, dass nur die Rhodangruppe angegriffen wird, und dass durch die Bildung von Azogruppen und Disulfidgruppen hochmolekulare Körper entstehen, deren Kristallisationsfähigkeit gering ist.

II. Ueber die Bildung von Benzothiazolabkömmlingen bei der Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol.

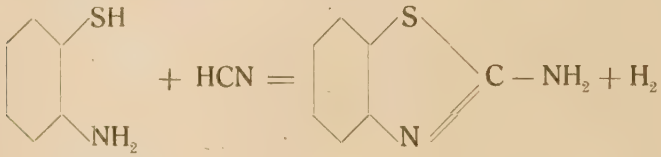
Hermann A. Müller hat zuerst gezeigt (Zeitschr. für Farbenindustrie 5. 357—361 [1906]), dass bei der Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol mit Stannochlorid und Salzsäure μ-Aminobenzothiazol ensteht:

Dann fand *Th. Beck,* dass o-Nitrorhodanbenzol bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden als Hauptprodukt ebenfalls μ-Aminobenzothiazol gibt, während an Kupferkathoden 1-Rhodan-2,5-Aminophenol unter Umlagerung eines als Zwischenprodukt anzunehmenden Hydroxylaminderivates entsteht:



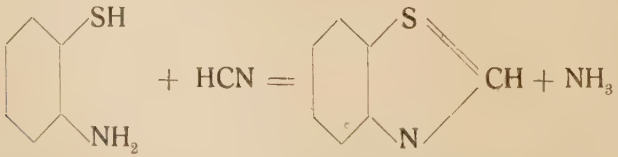
Dadurch ergab sich, dass der Benzothiazolringschluss nicht an einer intakten Rhodangruppe mit einer o-ständigen Aminogruppe unter Umlagerung vor sich geht etwa nach

sondern, dass dem Ringschluss eine *Spaltung der Rhodangruppe* vorausgeht, wozu die energisch reduzierende Bleikathode befähigt ist, während die schwächer wirkende Kupferkathode die Rhodangruppe nicht aufspaltet. Die an der Bleikathode entstehenden Reduktionsprodukte, Cyanwasserstoff und o-Aminophenylmerkaptan, müssten unter den Bedingungen der elektrolytischen Reduktion miteinander wieder reagieren können, indem sich ein Thiazolringschluss vollzieht. Diese Hypothese wurde durch die vorläufige Gleichung



wiedergegeben.

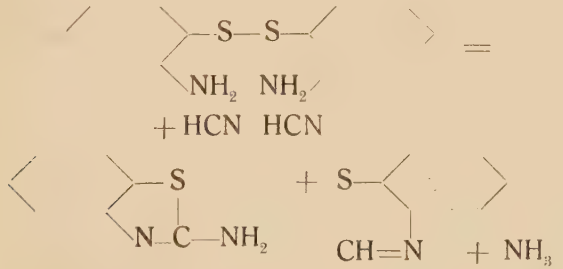
Der ganzen Hypothese stand aber ein sehr schweres Bedenken entgegen: denn die angenommene Reaktion hat *A. W. von Hofmann* (B. 13, 1238 [1880]) bereits durchgeführt, aber sie lieferte nicht μ-Aminobenzothiazol, sondern Benzothiazol und Ammoniak, nach



Es war nun zu prüfen: 1. ob die Beobachtung von *A. W. von Hofmann* vollkommen richtig ist; bei der kurzen Beschreibung der Reaktion war es nicht ausgeschlossen, dass mehrere Produkte nebeneinander sich gebildet hatten. 2. ob die überschüssige Mineralsäure bei den elektro-

lytischen Versuchen die Kondensation in eine andere Richtung bringt. 3. ob die Gegenwart oxydierend wirkender Substanzen, welche den nach *Beck's* Gleichung zu erwartenden Wasserstoff aufnehmen würden, die Kondensation beeinflusst. Als oxydierend wirkende Stoffe kommen bei der elektrolytischen Reduktion in Betracht das o-Nitrorhodanbenzol, das o-Nitrosorhodanbenzol und das o-Aminophenyldisulfid.

Meine unten geschilderten Versuche haben ergeben, dass die Kondensation nach *A. W. von Hofmann,* aus äquivalenten Mengen o-Aminophenylmerkaptanchlorhydrat und Kaliumcyanid glatt verläuft und das Benzothiazol liefert. Überschüssige Mineralsäure verlangsamt die Kondensation, und man muss, um sie zu erzwingen, im Rohr auf etwa 120° C erwärmen. Ganz anders wird aber das Ergebnis bei Kondensation von o-Aminophenyldisulfid mit Kaliumcyanid. Mit äquivalenten Mengen des Chlorhydrats der Base und Kaliumcyanid tritt nur geringe Reaktion ein; viel besser gelingt der Versuch bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure im Rohr. Es entstehen nebeneinander μ-Aminobenzothiazol und Benzothiazol, etwa nach der Gleichung



$$C_{12}H_{12}N_2S_2 + 2HCN = C_7H_6N_2S + C_7H_5NS + NH_3$$

Dass unter den Bedingungen der elektrolytischen Reduktion diese Kondensation infolge der Gegenwart der Nitro- und Nitrosoverbindungen noch glatter verlaufen kann, ist wohl anzunehmen. Ein Versuch, durch gleichzeitigen Zu-

satz von o-Nitrophenyldisulfid den Verlauf der Reaktion im Rohr zu begünstigen, hatte allerdings nicht den erhofften Erfolg. Ich darf aber wohl sagen, dass durch die Versuche mit dem Disulfid die Diskrepanz zwischen den Angaben *A. W. Hofmann's* und der Hypothese von *Th. Beck* aus dem Wege geräumt ist.

Darstellung des o-Aminophenylmerkaptans und des o-Aminophenyldisulfids.

A. o-Aminophenylmerkaptanchlorhydrat.

Zur Darstellung des o-Aminophenylmerkapatans ging ich vom o-Chlornitrobenzol aus, das ich nach den Angaben *H. Siebenbürger's* (Diss. Basel, 1908) in das o-Dinitrodiphenyldisulfid überführte:

78,5 g o-Chlornitrobenzol werden in 800 ccm 95%igen Alkohol gelöst und unter kräftigem Schütteln eine Auflösung von 60 g kristallisiertem Schwefelnatrium und 8 g Schwefel in 400 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung färbte sich braunrot und erwärmte sich stark. Während des Siedens schied sich der Nitrokörper in gelben Kristallen ab, was nach 3 Stunden erreicht wird. Nach dem Erkalten werden sie abgesaugt, zuletzt mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an Dinitrodiphenyldisulfid betrug 37 g = 48 % der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man das Dinitrodiphenyldisulfid vom Schmelzpunkt 197° C. In der Mutterlauge befand sich ein grosser Teil des unveränderten o-Chlornitrobenzol.

Das o-Dinitrodiphenyldisulfid wurde mit Zinn und Salzsäure solange reduziert, bis die Lösung völlig farblos war. Dann wurde mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und die Lösung im Vacuum auf ein kleines Volumen eingeengt. Jetzt wurde nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die so vollkommen entzinnte Lösung lieferte im Vacuum beim Eindampfen zur Trockne das o-Aminophenylmerkaptanchlorhydrat als schneeweise Masse.

B. o-Aminophenyldisulfid.

Die Darstellung von o-Aminophenyldisulfid erfolgte nach dem von *A. W. v. Hofmann* angegebenen Verfahren (B. 13, 1236):

Erhält man ein Gemenge von Phenylbenzamid und Schwefel — z. B. zwei Teile des ersteren und ein Teil des letzteren — einige Stunden lang im Sieden, so erstarrt die schwarz gewordene Masse zu einem Kuchen von schwach krystallinischem Gefüge. Wiederholtes Auskochen dieses Kuchens mit heisser konzentrierter Salzsäure liefert eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser zu einer weissen aus verfilzten Nadeln bestehenden Kristallmasse erstarrt. Die Kristalle sind nahezu reine Substanz und werden nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol vom Schmelzpunkt 115° erhalten. Die Schmelze der Benzenylverbindung erfolgt in einer Porzellanschale, welche man über freiem Feuer erhitzt. Es wurden 50 g der Benzenylverbindung mit 200 g Kalihydrat verschmolzen, die man mit wenig Wasser angefeuchtet hatte. Die Schmelze ist in 10—15 Minuten vollendet; sobald die Masse heftig aufschäumt, wird das Feuer entfernt. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser übergossen. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure nahezu neutralisiert. Das dunkelgefärbte, stark verdünnte Filtrat wird mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt, welche sofort einen bräunlichen Niederschlag hervorbringt. Sobald der Niederschlag anfängt sehr dunkel auszusehen, hört man mit Zusatz von Kaliumbichromat auf. Der abgesaugte Niederschlag wird mit heissem Alkohol extrahiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das o-Aminophenyldisulfid in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 94° C.

C. Versuche mit o-Aminophenyldisulfid.

1. 1,24 g o-Aminophenyldisulfid ($^1/_{200}$ Mol.) werden in 20 ccm doppeltnormaler wässriger Schwefelsäure ($^8/_{100}$

Val) gelöst und 0,65 g Kaliumcyanid ($^1/_{150}$ Mol.) — in einem Tropfen Wasser gelöst — dazugegeben. Bei gewöhnlichem Druck trat beim Erwärmen keine Reaktion ein, daher wird die Reaktion im geschlossenen Rohr ausgeführt und während eines Tages wird das Reaktionsgemisch auf 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird die Lösung mit Natronlauge versetzt, wobei sich das μ-Aminobenzothiazol in weissen Kristallen ausscheidet. Diese werden aus heissem Wasser umkristallisiert. Mit Chlorkalk gibt die wässrige Lösung eine dunkelviolette Farbreaktion. Schmelzpunkt 129°. (*Hofmann* 129°, *Fromm* 132°, *H. Müller* 129—130°). Destilliert man das Filtrat mit Wasserdämpfen, so erhält man als Nebenprodukt ein wenig Benzothiazol, das durch seinen chinolinartigen Geruch sich sofort beim Alkalisieren des Rohrinhaltes verrät.

2. Analog dem *Hofmann*'schen Versuch, der weiter unten beschrieben wird, wird in neutraler Lösung gearbeitet. 1,42 g Diaminodiphenyldisulfidchlorhydrat werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 0,33 g Kaliumcyanid versetzt und erwärmt. Der grösste Teil des o-Aminodiphenyldisulfids bleibt unverändert und es entsteht nur wenig μ-Aminobenzothiazol.

Analyse

des nach dem ersten Verfahren gewonnenen μ-Aminobenzothiazols.

0,1565 g Substanz gaben 0,2422 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_6N_2S$	
S = 21,33 %	21,24 %

3. Bei Versuch 3 wird die Einwirkung von Blausäure auf o-Aminodiphenyldisulfid bei Gegenwart des entsprechenden Nitrokörpers untersucht, und zwar wird so viel Nitrodisulfid zugesetzt, dass der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff das Nitrodisulfid reduzieren und dadurch seine Mitbeteiligung an der Kondensation er-

möglichen soll. Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen.

$5C_{12}H_{12}N_2S + C_{12}H_8O_4N_2S + 12HCN = 12C_7H_6N_2S + 4H_2O$

0,26 g Aminodisulfid ($^5/_{2000}$ Mol.) werden in 20 ccm doppeltnormaler Salzsäure ($^4/_{100}$ Val.) gelöst und dazu 0,15 g Nitrodisulfid ($^1/_{2000}$ Mol.) und 0,39 g Kaliumcyanid ($^{12}/_{2000}$ Mol.) gegeben und das Ganze in ein Rohr eingeschmolzen. Es wird während eines Tages auf 120° C erhitzt. Das Nitrodisulfid beteiligt sich jedoch an der Reaktion nicht und kann unverändert zurückgewonnen werden. Der Reaktionsverlauf und die Aufarbeitung erfolgt wie bei Versuch Nr. 1; es entstehen wieder μ-Aminobenzothiazol und Benzothiazol nebeneinander.

D. Versuche mit o - Aminophenylmerkaptanchlorhydrat.

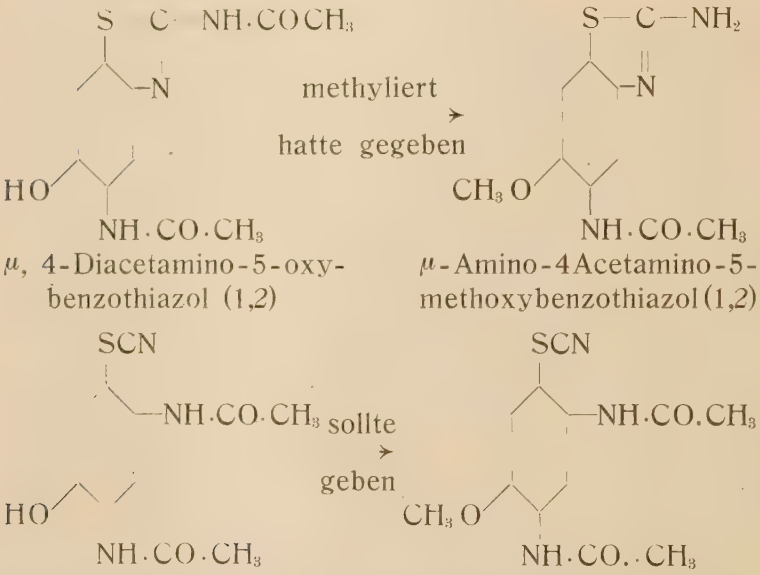
1. 0,81 g Chlorhydrat ($^1/_{200}$ Mol.) werden in 10 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0,33 Teile Cyanid ($^1/_{200}$ Mol.) versetzt und gelinde erwärmt. Hier findet der Ringschluss schon bei mässig erhöhter Temperatur, unter dem Siedepunkt, statt. Versetzt man das Reaktionsprodukt mit Natronlauge, so fällt das Benzothiazol als Öl aus. Um das Öl rein zu erhalten, destilliert man es mit Wasserdampf.

2. 0,81 g Chlorhydrat ($^1/_{200}$ Mol.) werden in 10 ccm doppelnormaler Salzsäure ($^4/_{200}$ Val.) gelöst und mit der Lösung von 0,33 g Kaliumcyanid ($^1/_{200}$ Mol.) im Rohr bei 120° erwärmt. Der Versuch wird wie bei 1 weiter aufgearbeitet. Als Reaktionsprodukt entsteht Benzothiazol.

3. 0,81 g Chlorhydrat werden in 10 ccm doppelnormaler alkoholischer Salzsäure gelöst und mit der Lösung von 0,33 g Kaliumcyanid im Rohr bei 120° erwärmt. Nach dem Öffnen des Rohres wird der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei wieder Benzothiazol erhalten wird; der Verlauf der Kondensation wird durch das Lösungsmittel nicht beeinflusst.

III. Ergänzung der Beck'schen Versuche an Dinitrorhodanbenzol.

Es bestand die Absicht, das 2-4-Diacetamino-1-Rhodanphenol, das von *Beck* bei der Reduktion von 2,4-Dinitrorhodanbenzol an Kupferelektroden erhalten war, analog dem an Bleielektroden dargestellten μ-4-Diacetamino-5-oxybenzothiazol (1,2) zu methylieren.

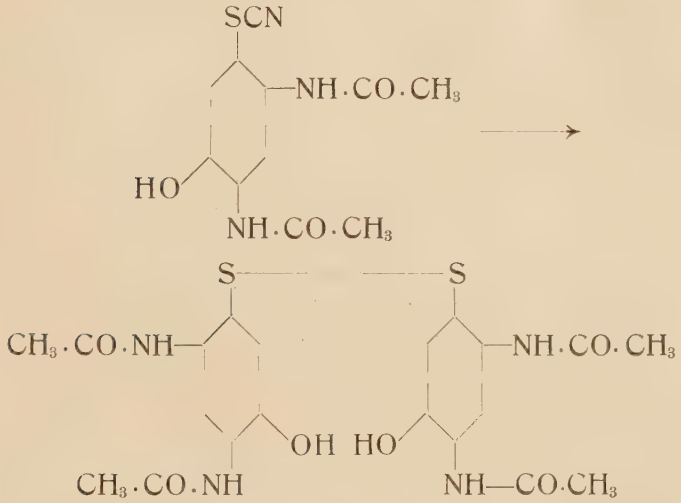


μ, 4-Diacetamino-5-oxybenzothiazol (1,2)

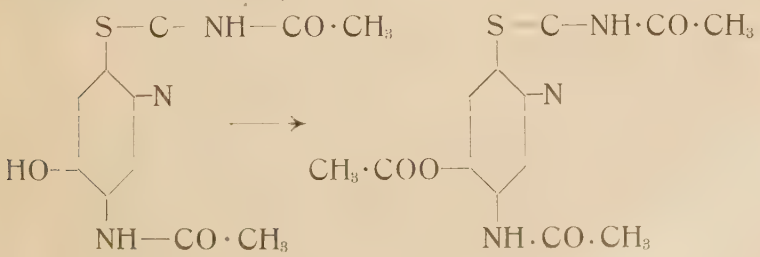
μ-Amino-4Acetamino-5-methoxybenzothiazol (1,2)

Das 2-4-Diacetamino-1-Rhodanphenol reagiert aber mit Methylsulfat nicht, weil die sauren Eigenschaften des Phenolhydroxyls zu sehr abgeschwächt sind. Auch Versuche zwecks Bildung von Azofarbstoffen durch Versetzen einer Lösung des Acetylderivates mit Diazoverbindungen verliefen resultatlos; denn auch für diese Kondensation spielt der Charakter des Phenolhydroxyls eine Rolle, und ausserdem müsste der Eintritt der Azokomponente in der einzigen freien o-Stelle erfolgen. Es wurde ferner versucht, das 2-4-Diacetamino-1-Rhodan-5-Phenol mit alkoholischem Schwefelammonium zum 2,4-Diacetamino-5-

Phenol-1-1-Disulfid zu verseifen, um dadurch einen Beweis für die Anwesenheit der Rhodangruppe in der Molekel zu erbringen.



Doch wurde bei allen Versuchen nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten, weil offenbar der Angriff der grossen Molekel nur träge verläuft. Ein kleiner Mangel der *Beck*'schen Beweisführung über die Konstitution der Reduktionsprodukte des 2,4 Dinitrorhodanbenzols beruht noch darin, dass in dem an Bleielektroden erhaltenen *μ*-4-Diacetamino-5-oxy-1,2-Benzothiazol wohl die Aminogruppen, nicht aber das Phenolhydroxyl acetyliert werden konnten. Ich suchte das Ziel zu erreichen durch Erhitzen des *μ*-4-Diacetamino-5-oxy-1,2-Benzothiazols mit Essigsäureanhydrid.



Aber wie im 2,4-Diacetamino-1-Rhodan-5-Phenol die Schwächung des Säurecharakters des Phenolhydroxyls die Methylierung verhindert, während das μ-4-Diacetamino - 5 - oxy - 1,2 - Benzothiazol glatt methyliert werden kann, so setzt im μ-4-Diacetamino-5-oxy-1,2-Benzothiazol der stark saure Charakter des Phenolhydroxyls die Reaktionsfähigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid herab. Das Ergebnis meiner Versuche auf diesem Gebiet besteht wesentlich in einer Bestätigung und Ergänzung der *Beck'*schen Vorschriften zur Darstellung der fraglichen Körper.

1. Reduktion von 2 - 4 - Dinitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung zum Sulfat des 2-4-Diamino-1-Rhodan-5-Phenol.

Die Reduktion des 2 - 4 - Dinitrorhodanbenzols in schwefelsaurer, wie in salzsaurer Lösung an Blei- und Kupferkathoden und ebenso die Acetylderivate dieser Reduktionsprodukte wurden von *Th. Beck* (Diss. Basel, 1911) beschrieben.

4,4 g Dinitrorhodanbenzol werden am Rückflusskühler in 380 ccm Alkohol und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung warm in den Elektrolysierapparat gegossen. Derselbe besteht in einem hochwandigen Becherglas als Kathodenraum, dessen Wände als Kühlflächen dienen und einem Tonzylinder als Anodenraum. Die Kathode besteht aus einem engmaschigen Kupferdrahtnetz, während die Anode ein s-förmig gebogenes Bleiblech bildet, das in doppelnormale wässrige Schwefelsäure eintaucht. Elektrolysiert wird mit 10 Ampère auf eine Kathodenoberfläche von 150 qcm = 0,066 Ampère/qcm. Der anfänglich hellgelbe Elektrolyt wird dunkel und nach einiger Zeit scheidet sich das gelbe Sulfat des 2-Amino-4-Nitro-1-Rhodan-5-Phenol ab, von dem sich im weiteren Verlauf der grösste Teil wieder auflöst. Nachdem 25 Ampèrestunden durchgeleitet sind, unterbricht man die Elektrolyse und filtriert von noch ausgeschie-

denem gelben Sulfat ab. Das noch heisse Filtrat wird *sofort abgekühlt*, um die Oxydation des Produktes soviel wie möglich zu verhindern. Auf diese Weise erhält man einen weissen, voluminösen kristallinischen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol unverzüglich in einen Vakuumexsikkator zu verbringen ist. Schon bei blossem Stehen an der Luft tritt Oxydation unter Dunkelfärbung und schliesslich Verharzung des Produktes ein.

2. Reduktion von 2-4-Dinitrorhodanbenzol an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung zum 4-Amino-5-Oxy-μ-Aminobenzothiazolsulfat.

Der Elektrolysierapparat ist mit Ausnahme der Kathode derselbe wie oben beschrieben. 4,5 g Dinitrorhodanbenzol werden in 380 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und heiss in den Elektrolysierapparat gegossen. Mit 10 Ampère — eine grössere Stromdichte ist unzulässig — wird bei einer Kathodenoberfläche von 240 qcm = 0,041 A/qcm — die Kathode ist hier ein durchlochtes Bleiblech — elektrolysiert. Der Elektrolyt wird anfänglich ganz dunkelbraun, im Verlauf der Reduktion aber immer heller und schliesslich hellgelb und klar. Dieser Zustand wird nach 26—27 Ampèrestunden erreicht. Auch hier zeigt sich wieder, dass man nur schöne weisse Kristalle erhält, wenn man die Lösung schnell abkühlt und so vor Oxydation bewahrt. Die Kristalle des Sulfats werden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuumexsikkator getrocknet.

3. 2-4-Diacetamino-1-Rhodan-5-Phenol.

10 g des Sulfates von 2-4-Diamino-1-Rhodan-5-Phenol werden mit 17 g entwässertem Natriumacetat und 30 ccm Essigsäureanhydrid in einer Reibschale innig verrieben. Das Gemisch erwärmt sich unter Bräunung. Nach

einiger Zeit wird es heller. Man lässt das Reaktionsgemisch einige Stunden stehen und versetzt es dann mit kaltem Wasser. Das abgeschiedene Acetylderivat wird abgesaugt und getrocknet. In gleicher Weise, wie hier beschrieben, verfährt man mit dem Reduktionsprodukt des Dinitrorhodanbenzols an Bleikathoden, dem 4-Amino-5-oxy-*p*-Aminobenzothiazolsulfat zur Darstellung des *p*-4-Diacetamino-5-oxy-1,2-Benzothiazols.

Die weiteren Versuche zur Methylierung, Peracetylierung und zur Verseifung der Rhodangruppe wurden nach den üblichen Methoden, aber ohne Erfolg durchgeführt.

IV. Elektrolytische Oxydation von Methylrhodanid, Methylenrhodanid, Phenylrhodanid und o-Nitrorhodanbenzol.

W. Wenk (Diss. Basel 1912; *Fr. Fichter* und *Walter Wenk*, B. 45, 1373 [1912]) hat gezeigt, dass die bekannte, schon von *Muspratt* (A. 65, 258 [1848]) durchgeführte Oxydation der Alkylrhodanide zu Alkylsulfosäure sich elektrolytisch in Eisessiglösung bei Gegenwart von Salzsäure leicht vollziehen lässt. Er hat zunächst das Aethylrhodanid in dieser Richtung untersucht. Um die Bedingungen und den Verlauf der Oxydation besser kennen zu lernen, unterwarf ich auch das Methylrhodanid und das Methylenrhodanid der anodischen Oxydation. In beiden Fällen entstand die erwartete Sulfosäure; aber offenbar wird ein Teil derselben unter den gleichen Bedingungen wieder zerstört, denn ich konnte nie quantitative Ausbeuten erzielen, und im Falle der Methylendisulfosäure liess sich die aus der Zerstörung hervorgehende Schwefelsäure leicht nachweisen. Die gegen die üblichen chemischen Oxydationsmittel so widerstandsfähigen fetten Sulfosäuren sind also anodisch oxydierbar.

1. Elektrolytische Oxydation von Methylrhodanid zu Methansulfosäure.

Die zu oxydierende Lösung besteht aus 7,3 g = $^1/_{10}$ Mol. Methylrhodanid, 150 ccm 50%iger Essigsäure und 20 ccm konzentrierter Salzsäure. Die Oxydation verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,SCN + 3O + 2H_2O = CH_3\,SO_3\,NH_4 + CO_2$$

Als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche, als Kathode ein Platinblechstreifen. Ein Diaphragma erwies sich als unnötig. Das Becherglas mit dem Elektrolyten steht auf einem Wasserbad. Die Temperatur des Elektrolyten wird auf 30—40° gehalten, um das Methylrhodanid dauernd in Lösung zu haben. Man elektrolysiert mit einer Stromstärke von 1 Ampère oder also einer anodischen Stromdichte von 0,02 A/qcm. C_2H_3NS = 73 verlangen 6 Farad = $6 \times 1609 = 9654$ Ampère-Minuten. Hat man die berechnete Strommenge = 965,4 Ampère-Minuten durchgeleitet, so dampft man die oxydierte Lösung zur Vertreibung der Essigsäure und Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Man erhält eine sirupöse Masse, das Ammoniumsalz der Methansulfosäure, die mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat wiederholt eingedampft wird bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Jetzt extrahiert man mit heissem Wasser, in dem das Baryumsalz der Methansulfosäure leicht löslich ist, und dampft zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Man erhält das Salz schliesslich in perlmutterglänzenden Blättchen. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie. Zur Analyse trocknet man das Salz einen Tag an der Luft.

Analyse:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 - SO_3 \\ CH_3 - SO_2 \end{matrix}\right\rangle Ba + 1^1/_2\,H_2O$$

0,205 g Ba-Salz verlieren bei 150° 0,0164 g H_2O und gaben 0,1363 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_2H_6O_6S_2Ba + 1\frac{1}{2}\ H_2O$	Gefunden:
1. $H_2O = 7{,}63\ \%$	7,97 %
2. $Ba = 38{,}75\ \%$	38,82 %

2. Elektrolytische Oxydation von Methylenrhodanid zu Methylendisulfosäure.

Das Methylenrhodanid wurde dargestellt nach der von *Julie Lermontoff* (B. 7, 1282) angegebenen Methode durch Kochen von 2 Mol. Kaliumrhodanid mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad während 2—3 Stunden. Das so erhaltene Rohprodukt reinigt man am besten durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser. Man erhält so das Methylenrhodanid in langen schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102° C.

Julie Lermontoff stellte die Methylendisulfosäure durch Oxydation von Methylenrhodanid durch ein Gemisch von konzentrierter und verdünnter Salpetersäure dar. Jedoch bekam sie nur wenig Methylendisulfosäure, während die Hauptmenge zu Schwefelsäure oxydiert wurde. Die elektrolytische Oxydation verläuft dagegen wesentlich besser. Man erhält je nach den Bedingungen bis zu 50 % der Theorie Methylendisulfosäure neben Schwefelsäure. Gegenüber den Versuchen mit Methyl- und Aethylrhodanid besteht der Vorteil, dass mit sehr verdünnter Essigsäure gearbeitet werden kann, weil Methylenrhodanid schon im Wasser eine ziemliche Löslichkeit aufweist.

1. Oxydation ohne Diaphragma.

Die Oxydation verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_2\begin{matrix}SCN\\SCN\end{matrix} + 6\,O + 4\,H_2O = CH_2\begin{matrix}SO_3\cdot NH_4\\SO_3\cdot NH_4\end{matrix} + 2\,CO_2$$

Der Elektrolyt besteht aus 6,5 g = 1/20 Mol. Methylenrho-

danid, gelöst in 25 ccm Eisessig und 150 ccm doppeltnormaler Salzsäure. Als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche. Die Kathode ist ein Platinblechstreifen. $C_3H_2N_2S_2 = 130$ verlangen 12 Farad = 321,72 Ampère-Stunden. 6,5 g verlangen demnach 16,36 Ampère-Stunden. Man elektrolysiert mit 2 Ampère oder einer Anodenstromdichte von 0,04 A/qcm, leitet die berechnete Strommenge = 16,36 Ampère-Stunden durch, dampft den Elektrolyten auf dem Wasserbad zur Vertreibung der Salz- und Essigsäure ein und versetzt ihn mit Baryumchlorid. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit heissem Wasser extrahiert. Als Rückstand verbleibt Baryumsulfat, da ein Teil des Methylenrhodanides weiter bis zur Schwefelsäure oxydiert wurde. In Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Baryumsalz in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen vollständig aus, da es in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Die Ausbeute betrug 25 % der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser erhielt ich das Baryumsalz in schönen langen, weissen Nadeln.

2. Oxydation mit Diaphragma.

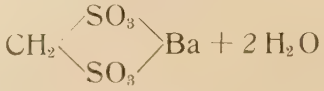
Die Versuchsbedingungen bleiben dieselben wie in 1, nur dass der Kathodenraum von dem Anodenraum durch eine poröse Tonzelle getrennt wurde. Die Kathode taucht in doppelnormale Salzsäure ein. Hierdurch werden störende Reduktionswirkungen vermieden, so dass die Ausbeute bis auf 50 % der Theorie stieg. Es ist ja selbstverständlich, dass Methylenrhodanid an der Kathode reduziert werden kann; wenn dieser Prozess auch an einer Platinkathode langsam verläuft, so kann er doch zu Verlusten führen.

3. Oxydation mit Diaphragma in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Die Versuchsbedingungen waren wie in 2, nur dass statt Essigsäure + Salzsäure, Essigsäure + Bromwasser-

stoffsäure als Lösungsmittel angewandt wurden in der Hoffnung, durch das niedrigere Entladungspotential des Br' die Oxydation der CH_2 (SO_3H_2) zu vermeiden. Doch brachte dies keine Verbesserung der Ausbeute; sie sank im Gegenteil wieder auf 30 %.

Analyse
des methylendisulfosauren Baryums.



$$CH_2(SO_3)_2Ba + 2\,H_2O$$

1. 0,2105 g Substanz verloren bei 150° 0,0215 g Wasser.
2. 0,1889 g wasserfreie Substanz gaben 0,1410 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $CH_2O_6S_2Ba + 2\,H_2O$	Gefunden:
1. $H_2O = 10{,}39$ %	10,24 %
für $CH_2O_6S_2Ba$	
2. $Ba = 44{,}11$ %	44,07 %

3. Elektrolytische Oxydation von Phenylrhodanid.

Da sich die *fetten* Rhodanide, wie oben ausgeführt, ziemlich glatt zu Sulfosäuren oxydieren lassen, so sollte man annehmen, dass dies auch bei den aromatischen Rhodaniden der Fall sei. Die Oxydation verläuft jedoch in ganz anderer Richtung, sie greift, wie dies durch die Untersuchungen von *R. Stocker* (vergl. *Fr. Fichter*, Z. f. Elektrochemie 19, 781 [1913]) bewiesen wird, die Phenylgruppe an unter Bildung von Phenolen und Chinonen und unter schliesslicher Zerstörung des aromatischen Kerns. Die Rhodangruppe findet sich in den Produkten in Form von Schwefelsäure.

Elektrolyse.

Der Elektrolyt bestand aus 4,5 g = 1/30 Mol. Phenylrhodanid, gelöst in 100 g 50%iger Essigsäure und versetzt mit 10 g konzentrierter Salzsäure. Als Anode dient ein Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche und ein Platin-

streifen als Kathode. Der Elektrolyt wurde auf dem Wasserbad auf einer Temperatur von 40—50° erhalten. Die Oxydation sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5SCN + 3O + 2H_2O = C_6H_5 - SO_3 . NH_4 + CO_2$$

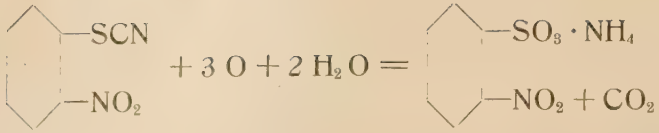
$C_6H_5SCN = 135$ verlangen 6 Farad = 9654 Ampère-Minuten; 4,5 g demnach 321,8 Ampère-Minuten. Es wurde mit 1 Ampère elektrolysiert, was einer Anodenstromdichte von 0,02 A/qcm entspricht, und die berechnete Strommenge von 321,8 Ampère-Minuten durchgeleitet; dann wurde der Elektrolyt auf dem Wasserbad zur Vertreibung der Salz- und Essigsäure eingedampft und mit Baryumkarbonat neutralisiert. Als Oxydationsprodukt resultierte jedoch nur Schwefelsäure und harzartige, amorphe, braungefärbte Zersetzungsprodukte. In schwefelsaurer Lösung verlief die Elektrolyse ebenfalls unter Harzbildung

4. Elektrolytische Oxydation von o - Nitrorhodanbenzol.

Die Gegenwart einer Nitrogruppe sollte die Phenylgruppe vor der Oxydation schützen. Es zeigte sich aber bei der elektrolytischen Oxydation von o - Nitrorhodanbenzol, dass die Schutzwirkung zu weit ging, indem beinahe gar kein Angriff stattfand; die geringen Anteile, die überhaupt oxydiert wurden, erlitten indes unter Zerstörung der Phenylgruppe ganz wie das nicht nitrierte Rhodanbenzol vollständige Zerstörung. Diese Erfahrungen über den Einfluss von Nitrogruppen auf den Verlauf der elektrolytischen Oxydation stehen in voller Übereinstimmung mit noch nicht veröffentlichten Versuchen *R. Stockers*.

Elektrolyse.

Der Oxydationsvorgang sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Die zu oxydierende Lösung bestand aus 2,25 g o-Nitrorhodanbenzol, gelöst in 125 g 50%iger Essigsäure + 10 g konzentrierter Salzsäure. Der Apparat ist derselbe wie zur Oxydation von Phenylrhodanid. Der Elektrolyt wurde auf einer Temperatur von 30—40° erhalten. $C_7H_4O_2N_2S$ = 180 verlangen 6 Farad = 9654 Ampère-Minuten; 2,25 g = 120,6 Ampère-Minuten. Mit 1 Ampère = einer Anodenstromdichte von 0,02 A/qcm wurde elektrolysiert und die verlangten 120,6 Ampère-Minuten durchgeleitet. Nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen der Lösung schied sich das unveränderte Ausgangsmaterial zum grössten Teil wieder ab. Ausser etwas Harz konnte nach dem Neutralisieren als Oxydationsprodukt Schwefelsäure nachgewiesen werden. Dieser Versuch wurde in gleicher Weise anstatt in salzsaurer in schwefelsaurer Lösung mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt.

V. Leitfähigkeitsmessungen an den Natriumsalzen der Methansulfosäure.

1. Darstellung des Natriumsalzes der Methansulfosäure.

Zwecks Darstellung des Natriumsalzes wurde das durch elektrolytische Oxydation von Methylrhodanid erhaltene Baryumsalz der Methansulfosäure in Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumkarbonat abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt und zur Kristallisation stehen gelassen. Man erhält das Salz in kleinen, weissen Kristallen, die aus wenig heissem Wasser mehrmals umkristallisiert wurden. Im Gegensatz zu den Natriumsalzen der Methan-

disulfosäure und Methantrisulfosäure, die drei Molekeln Kristallwassser enthalten, besitzt dieses Salz kein Kristallwasser. Dieses Salz ist bisher nicht beschrieben worden; nur ein Doppelsalz $4CH_3SO_3Na + NaJ$ hat *Collmann* (A. 148, 105 [1868]) analysiert.

Analyse:

0,1817 g Substanz, bei 110° C. getrocknet, gaben 0,1103 g Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
CH_3SO_3Na	
Na = 19,47 %	19,66 %

2. Darstellung des Natriumsalzes der Methandisulfosäure. (Methionsäure.)

Das Baryumsalz der Methandisulfosäure wurde hierzu verwandt, zum Teil hergestellt durch elektrolytische Oxydation von Methylenrhodanid, teils nach dem Verfahren von *Schröter*, (Ann. 303. 116, 131 [1898]):

Man leitet durch 200 g 50%ige rauchende Schwefelsäure Acetylen, das durch ein System von Waschflaschen, die mit mässig verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure beschickt werden, gereinigt wird. Es empfiehlt sich die rauchende Säure warm einzufüllen und in schnellem Tempo den Gasstrom durchzuleiten. Wenn die Masse anfängt dunkel und zähflüssig zu werden, wird die Absorption träge. Wenn die angewandten 200 g Säure 10—12 g Acetylen aufgenommen haben, kann man den Versuch abbrechen, es wird dann nicht mehr viel absorbiert. Die mit Acetylen gesättigte rauchende Schwefelsäure wird vorsichtig mit Wasser verdünnt, mit Baryt im Überschuss versetzt und gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und der Niederschlag, der aus methionsaurem Baryum und Baryumsulfat besteht, mit viel heissem Wasser extrahiert. Das Baryumsalz der Methandisulfosäure wird in der Siedehitze im Wasser gelöst und langsam mit der

äquivalenten Menge von Natriumkarbonat versetzt. Sodann wird wie oben weiter verfahren. Das Natriumsalz der Methylendisulfosäure, $CH_2(SO_3Na)_2 . 3H_2O$, ist von *A. Monari* (B. 18, 1349 [1885]) beschrieben worden als rhomboedrische, weder hygroskopische noch verwitternde Krystalle.

3. Darstellung der Methantrisulfosäure.

Wir versuchten anfänglich die Methantrisulfosäure so darzustellen, dass wir aus Bromoform und Kaliumrhodanid zuerst das noch unbekannte «Rhodanoform» zu erhalten gedachten und dieses dann durch Oxydation in die Methantrisulfosäure überführen wollten.

Versuch I.

In 30 ccm Alkohol wurden 5,065 g Bromoform gelöst und 5,94 g Kaliumrhodanid hinzugefügt. Das Gemisch wurde einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr bei 80° erhitzt. Eine Reaktion trat nicht ein.

Versuch II.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie I angesetzt, nur dass die Mischung der Reagentien auf 150° erhitzt wurde. Als sich auch jetzt keine Veränderung zeigte, wurde auf 250° während eines Tages erhitzt. Der Inhalt des Rohres hatte sich gebräunt und nach dem Öffnen fand man neben viel unverändertem Bromoform, einen braunen, amorphen Körper von widrigem Geruch vor. Er erwies sich als unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, und es gelang nicht, ein wohlcharakterisiertes, chemisches Individuum daraus zu isolieren.

Nach diesen vergeblichen Versuchen verwandte ich das Verfahren von *E. H. Bagnall* (Journal chem. Soc. 75, 278 [1899]); nach seinen Angaben wurde das Kaliumsalz der Methantrisulfosäure dargestellt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser bequem zu reinigen ist:

5 g trockenes, gepulvertes Acetanilid werden allmählich in 45 g rauchende Schwefelsäure mit 50% Anhydridgehalt eingetragen. Die Mischung wird beständig gerührt und während drei Stunden auf 130° erhitzt. Das farblose, zähflüssige Produkt wird nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, gekocht und mit Kalkmilch neutralisiert. Die Flüssigkeit wird heiss filtriert. Dann wird genügend Kaliumkarbonat hinzugefügt, um das Calciumsalz in das Kaliumsalz überzuführen; das Filtrat vom Calciumkarbonat wird eingedampft. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne farblose Prismen des Kaliumsalzes der Methantrisulfosäure ab. Diese werden aus kochendem Wasser umkristallisiert. Das Salz kristallisiert mit einer Molekel Kristallwasser.

Analyse:

0, 2200 g Substanz verloren bei 210° 0,0110 g H_2O und gaben 0,1471 g K_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH(SO_3K)_3 + H_2O$	
$K = 30{,}20\ \%$	30,03 %
$H_2O = 4{,}64\ \%$	5,00 %

Darstellung des Natriumsalzes der Methantrisulfosäure.

Das Kaliumsalz wurde in der Siedehitze gelöst und mit der entsprechenden Menge von Baryumchlorid versetzt. Nachdem heiss filtriert wurde, schied sich schon nach kurzer Zeit das Baryumsalz in weissen Blättchen oder Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkristallisiert werden; die grosse Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes ist nach *Bagnall* eine sehr charakteristische, für die Erkennung der Methantrisulfosäure verwertbare Eigenschaft. Zur Überführung des Baryumsalzes in das Natriumsalz wurde dieses in der Siedehitze in Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge Natriumkarbonat ver-

setzt, von abgeschiedenem Baryumkarbonat heiss abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Natriumsalz in weissen Kristallen, die mehrfach aus wenig Wasser umkristallisiert wurden. Das Salz ist schon von *Bagnall* beschrieben, doch habe ich es zur Sicherheit noch analysiert.

Analyse:

0,1799 g Substanz verloren bei 160° 0,0245 g H_2O und gaben 0,1034 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH(SO_3Na)_3 + 3H_2O$	
Na = 18,34 %	18,61 %
H_2O = 14,36 %	13,62 %

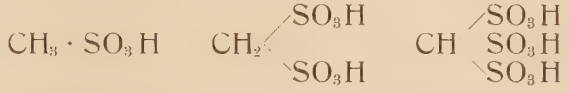
Leitvermögen der Natriumsalze der 3 Methansulfosäuren.

Heinrich Bart (Diss. Basel, 1913 S. 49) hat das Leitvermögen der Natriumsalze einer Anzahl fetter Sulfosäuren bestimmt, und dabei festgestellt, dass nur in einzelnen Fällen die Differenzen des Leitvermögens der $^1/_{1024}$ und $^1/_{32}$ normalen Lösung sich der sog. «*Ostwald*'schen Regel» fügen. Diese von *Wilhelm Ostwald* aufgestellte Regelmässigkeit ist von *P. Walden* in vielen Fällen durchaus brauchbar erfunden worden (Z. f. Phys. Ch. 2. 49—77 [1888]). Sie ergibt eine Beziehung zwischen der Basizität der Säure und der Differenz des auf äquivalente Mengen bezogenen Leitvermögens ihres neutralen Natriumsalzes zwischen den Verdünnungen $^1/_{32}$ normal und $^1/_{1024}$ normal: Die Zunahme der Leitfähigkeit ist nämlich umso grösser, je höher basisch die Säure ist, und beträgt bei den früher verwendeten Siemens-Einheiten rund 10 Einheiten für je eine salzbildende saure Gruppe der Molekel. In dem heute allgemein verwendeten Mass der Leitfähigkeit, in reziproken Ohm, muss die Differenz je 10,6 Einheiten ausmachen. *H. Bart* fand nun folgende Werte:

Propan-sulfosaures Natrium $CH_3.CH_2.CH_2.SO_3Na$. 10,42
Allyl-sulfosaures Natrium $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}SO_3Na$ 36,47
Aceton-sulfosaures Natrium $CH_3.CO.CH_2.SO_3Na$. 36,80

d. h. also in zwei von drei Fällen ganz abnorme Abweichungen.

Es interessierte mich nun, an der Serie der drei Sulfosäuren des Methans



die *Ostwald*'sche Regel zu erproben; gerade dieses Beispiel war besonders wichtig, weil *Wilhelm Ostwald* selbst das Natriumsalz der Methylendisulfosäure untersucht und in Übereinstimmung mit seiner Regel gefunden hat. (Z. f. Phys. Ch. 1. 107 [1887]).

Meine Messungen haben nun folgendes ergeben:

Das methansulfosaure Natrium mit einer Differenz von 12,33 fügt sich der Regel ziemlich gut.

Beim methylendisulfosauren Natrium ist die Differenz mit 25,3 Einheiten wohl etwas höher als erwartet, doch ist die Abweichung noch nicht bedeutend. Meine Messungen stehen übrigens in voller Übereinstimmung mit den ältern *Ostwald*'schen Werten.

Beim methantrisulfosauren Natrium ist die Differenz mit 46,6 Einheiten viel zu gross. Ein Irrtum in der Messung kann nicht vorliegen, denn ich habe meine Messungen immer durch Wiederholung kontrolliert, und ausserdem eine zweite unabhängige Verdünnungsserie gemessen, deren Werte auf derselben Kurve liegen wie diejenigen der ersten Serie. Es ist also bei der Methantrisulfosäure eine erhebliche Abweichung von der *Ostwald*'schen Regel festgestellt, wenngleich die Abweichung nicht so weit geht, wie bei den Beispielen von *H. Bart*, wo einbasische Säuren den für dreibasische charakteristischen Wert überschreiten.

$CH_3 (SO_3 Na)$.

In 250 ccm wurden 0,9227 g des Natriumsalzes gelöst.

$CH_3 (SO_3 Na) = 118{,}094 = 1$ Val. $^1/_{32} = 3{,}6904$; davon $^1/_4 = 0{,}9226$.

V	W	x	A
32	948,7	0,002677	85,67
64	1827	0,001390	88,98
128	3573	0,0007109	90,99
256	6920	0,0003671	93,96
512	13461	0,0001887	96,61
1024	26535	0,0009570	98,00

$A_{1024} - A_{32} = 12{,}33$

$^1/_2$ CH $(SO_3 Na)_2$

In 250 ccm wurden 0,8593 g des wasserfreien Natriumsalzes gelöst.

$CH (SO_3 Na)_2 = 220{,}156$; 1 Val $= 110{,}078$; $^1/_{32}$ Val $= 3{,}4399$; davon $^1/_4 = 0{,}8599$.

V	W	x	A	Ostwald's Zahlen zum Vergleich *) A
32	827,7	0,003069	98,20	98,5
64	1564	0,001624	104,0	104,7
128	2960	0,00085081	109,9	110,9
256	5653	0,0004494	115,0	116,3
512	10928	0,0002324	119,0	121
1024	21240	0,0001960	123,5	124,8

Ostwald

$A_{1024} - A_{32} = 25{,}3$ $A_{1024} - A_{32} = 26{,}3$

$^1/_3$ CH $(SO_3 Na)_3$.

In 250 ccm wurden 0,8398 g wasserfreies Natriumsalz gelöst.

$CH (SO_3 Na)_3 = 322{,}218$; 1 Val $= 107{,}406$; $^1/_{32}$ Val $= 3{,}3564$; davon $^1/_4 = 0{,}8391$.

*) Die Originalzahlen *Ostwald s* werden multipliziert mit 1,063 zur Umwandlung von SE in reciproke Olun.

V	W	x	A
32	953	0,002665	85,29
64	1673	0,001518	97,17
128	3038	0,0008360	107,00
256	5427	0,0004680	119,8
512	10392	0,0002445	125,2
1024	19725	0,0001287	131,9

$A_{1024} - A_{32} = 46{,}6$

In 250 ccm wurden 1,3431 g gelöst.

1 Val $CH(SO_3Na)_3 = 107{,}406$; $^1/_{20}$ Val $= 5{,}3703$

davon $^1/_4 = 1{,}3426$

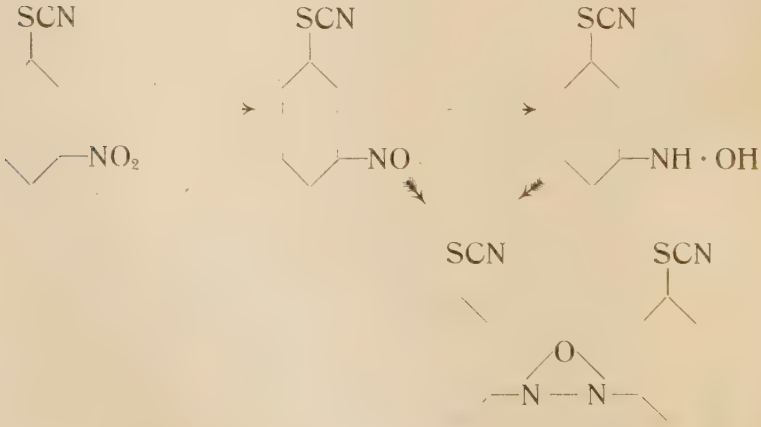
V	W	x	A
20	647,5	0,003923	78,46
40	1126	0,002256	90,23
80	1979	0,001283	102,7
160	3609	0,0007038	112,6
320	6643	0,0003834	122,4
640	12465	0,0002037	127,0

Zusammenstellung der Resultate.

1. Aus diazotierten m-Nitranilin und Kaliumrhodanid entsteht nach der *Billeter-Gattermann*'schen Methode das m-Nitrorhodanbenzol, vom Schmelzpunkt 56°.

2. Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol entsteht sowohl an Blei- als an Kupferkathoden durch Totalreduktion in starksaurer Lösung m-Aminophenylmerkaptan, das in Form der Salze und Abkömmlinge des m-Diaminodiphenyldisulfids gefasst wurde.

3. Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitrorhodanbenzol an Kupferkathoden in schwachsaurer Lösung entsteht das m-Azoxyrhodanbenzol nach dem Schema:



4. Die Beobachtungen *A. W. v. Hofmann's* über den Ringschluss von o-Aminophenylmerkaptan mit Cyanwasserstoff zu Benzothiazol werden bestätigt.

5. Bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff auf o-Aminophenyldisulfid entstehen nebeneinander μ-Aminobenzothiazol und Benzothiazol; durch diese Beobachtung wird die Bildung von μ-Aminobenzothiazol bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol an Bleikathoden endgültig aufgeklärt.

6. Die *Beck*'schen Beobachtungen über die elektrolytische Reduktion von 2,4-Dinitrorhodanbenzol an Kupfer- und an Bleikathoden werden bestätigt und ergänzt.

7. Methylrhodanid liefert bei elektrolytischer Oxydation Methansulfosäure mit 70%iger Ausbeute.

8. Methylenrhodanid liefert bei der elektrolytischen Oxydation in salzsaurer, essigsäurehaltiger Lösung unter Trennung von Kathoden- und Anodenraum Methylendisulfosäure mit 50%iger Ausbeute.

9. Aromatische Rhodanide können elektrolytisch nicht zu den entsprechenden Sulfosäuren oxydiert werden, da der Benzolkern angegriffen und zerstört wird.

10. Das Leitvermögen der Natriumsalze der Methansulfosäure, Methandisulfosäure und Methantrisulfosäure wird gemessen.

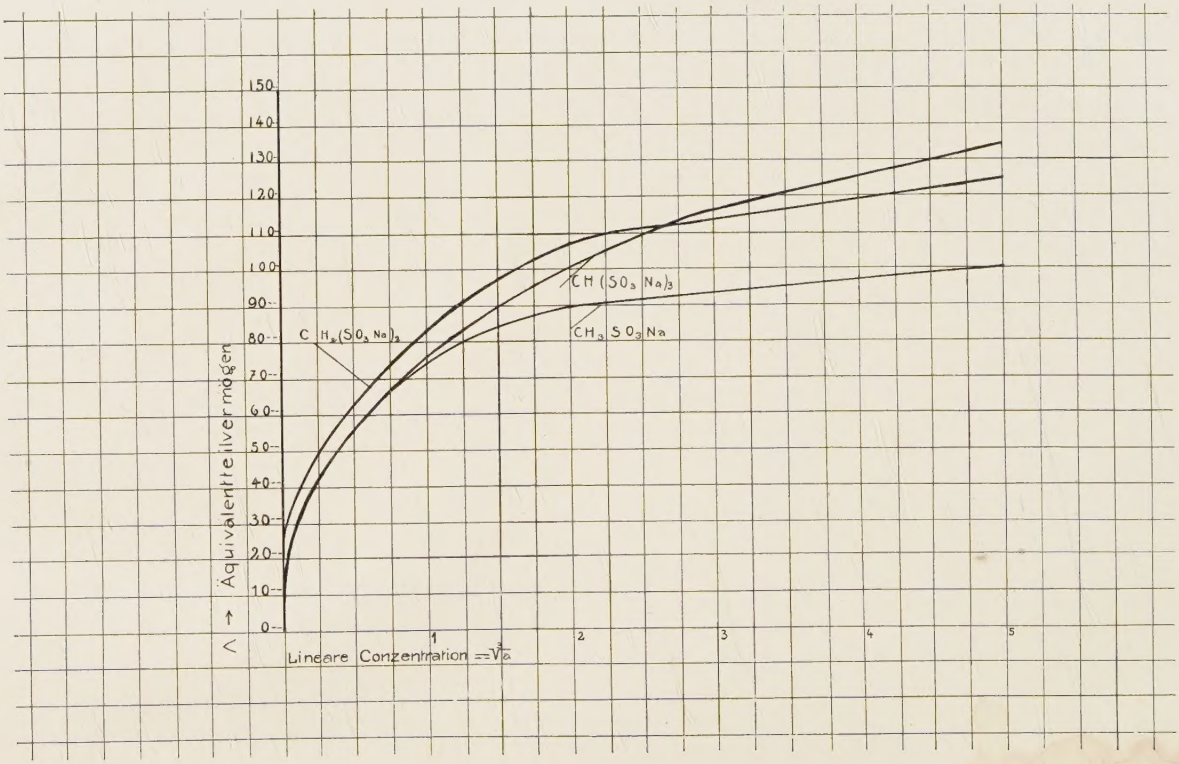
11. Die Mono- und Disulfosäure des Methans fügen sich der *Ostwald*'schen Regel über die Zunahme des Leitvermögens äquivalenter Natriumsalzlösungen zwischen den Verdünnungen $^1/_{32}$ normal und $^1/_{1024}$ normal, die Trisulfosäure aber weicht sehr stark ab und zeigt eine Differenz von 46,6 Einheiten.

Vita.

Ich, Rudolf Schonlau, wurde am 23. Januar 1888 geboren als Sohn des Fabrikanten Louis Schonlau und dessen Ehefrau Johanna, geb. Dick. Ich besuchte die Volksschule in Zell und dann das Reformgymnasium in Karlsruhe i. B., das ich im Juli 1907 mit dem Reifezeugnis verliess. Vom 1. Oktober 1907 bis 1. Oktober 1908 diente ich als Einjährig-Freiwilliger beim Trainbataillon Nr. 14. Seit Wintersemester 1908 bin ich an hiesiger Universität immatrikuliert gewesen. Im Wintersemester 1911/12 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter vorliegende Dissertation.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Prof. Dr. F. Fichter, A. Hagenbach, Th. Kozack, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich Dank schuldig, besonders aber Herrn Prof. Dr. F. Fichter, der mir mit Rat und Tat bei der Durchführung dieser Arbeit beigestanden ist.


150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Λ → Äquivalentleitvermögen
C H₂(SO₃Na)₂
CH(SO₃Na)₃
CH₃SO₃Na
1
2
3
4
5
Lineare Conzentration = √c